

M/39168-US

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

8

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/06, 7/48	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/00096 (43) Date de publication internationale: 8 janvier 1998 (08.01.98)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/01165</p> <p>(22) Date de dépôt international: 30 juin 1997 (30.06.97)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 96/08220 2 juillet 1996 (02.07.96) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MONDET, Jean [FR/FR]; 90, rue Roger Lemaire, F-93600 Aulnay sous Bois (FR). LION, Bertrand [FR/FR]; 2, rue Denis Papin, F-93190 Livry Gargan (FR).</p> <p>(74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal - D.P.I., 90, rue du Général Roguet, F-92583 Clichy Cedex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</p>
<p>(54) Title: USE OF ACRYLIC COPOLYMERS IN COSMETICS AND COMPOSITIONS USED</p> <p>(54) Titre: UTILISATION EN COSMETIQUE DE COPOLYMERES ACRYLIQUES; COMPOSITIONS MISES EN OEUVRE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention discloses the use in and for the preparation of cosmetic and dermatological compositions of one copolymer obtainable by the copolymerisation of a mixture of monomers comprising: (a) 5 to 25 wt.% of at least one ethylenically unsaturated monomer (A) comprising at least one carboxylic acid function; (b) 3 to 30 wt.% of at least one monomer (B) of formula (I): $H_2C=C(R_1)-COOR_2$ in which R_1 represents a hydrogen atom or a methyl radical; R_2 represents a linear or branched or cyclic, saturated or unsaturated or aromatic alkyl radical, having 8 to 40 carbon atoms; (c) of at least one monomer (C) selected from the group constituted by tertio-butyl methacrylate, tertio-butyl acrylate and their mixtures, in a proportion higher than 50 %, such that the polymer glass transition temperature (T_g) is at least 15 °C, the weight percentages being computed with respect to the total amount of monomer used. The invention also concerns the cosmetic and dermatological compositions used.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>La présente invention a pour objet l'utilisation dans et pour la préparation de compositions cosmétiques ou dermatologiques, d'un copolymère susceptible d'être obtenu par copolymérisation d'un mélange de monomères comprenant: (a) de 5 à 25 % en poids, d'au moins un monomère (A) à insaturation éthylénique comportant au moins une fonction acide carboxylique; (b) de 3 à 30 % en poids d'au moins un monomère (B) de formule (I): $H_2C=C(R_1)-COOR_2$ dans laquelle R_1 désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, R_2 désigne un radical alkyle, linéaire ou ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé ou aromatique, ayant de 8 à 40 atomes de carbone; (c) d'au moins un monomère (C) choisi dans le groupe constitué par le méthacrylate de tertio-butyle, l'acrylate de tertio-butyle et leurs mélanges, en une proportion supérieure à 50 %, telle que la transition vitreuse (T_g) du polymère soit supérieure ou égale à 15 °C, les pourcentages en poids étant calculés par rapport à la quantité totale de monomères utilisés, ainsi que les compositions cosmétiques ou dermatologiques mises en oeuvre.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	PT	Portugal		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SD	Soudan		
DK	Danemark	LR	Libéria	SE	Suède		
EE	Estonie			SG	Singapour		

UTILISATION EN COSMETIQUE DE COPOLYMERES ACRYLIQUES ; COMPOSITIONS MISES EN OEUVRE

La présente invention concerne l'utilisation de copolymères acryliques dans et pour la préparation de compositions cosmétiques ou dermatologiques ainsi que
5 les compositions mises en oeuvre.

Pour de nombreuses applications cosmétiques, notamment celles destinées au traitement et au soin des cheveux, de la peau ou des cils, on utilise des polymères susceptibles, après application sur le support à traiter et séchage,
10 de former un dépôt ayant des propriétés mécaniques et des propriétés d'adhésion. On recherche dans cette optique des polymères pouvant s'éliminer facilement sous l'action d'une solution aqueuse de tensioactifs. On recherche parallèlement à obtenir un dépôt filmogène pouvant résister à l'humidité environnante notamment un dépôt non-hydroscopique au toucher, un dépôt
15 résistant à la pluie (applications capillaires ou pour la peau) ou un dépôt résistant au liquide lacrymal (mascaras). D'autre part, on recherche un dépôt filmogène pour apporter des propriétés cosmétiques telles que la douceur au toucher généralement conférés par les substances hydrophobes en cosmétique.

20

Un autre problème relatif aux polymères de dépôt se pose dans le domaine du capillaire, en particulier dans le cadre des produits pour le maintien ou la fixation des cheveux. En effet, il est souvent difficile d'adapter les propriétés du polymère devant se déposer pour obtenir à la fois une bonne fixation de la
25 chevelure, une bonne tenue de cette fixation et une élimination facile au peignage ou au brossage.

Il est connu d'utiliser dans des compositions cosmétiques des copolymères acryliques. A titre d'exemple, il a été décrit dans la demande de brevet
30 JP-A-87-167307 un polymère de coiffage obtenu par copolymérisation du mélange de monomères comprenant :

2

- (i) de 10 à 50 % en poids d'acides carboxyliques insaturés,
- (ii) de 10 à 70 % en poids d'esters de l'acide acrylique et/ou de l'acide méthacrylique,
- (iii) de 0 à 50 % de monomères vinyliques.

- 5 Ce polymère permet de conférer aux cheveux un bon glissant tout en maintenant un bon toucher. Toutefois, la présence de chaîne grasse dans le polymère, apportée par les esters de l'acide acrylique et/ou de l'acide méthacrylique, rend difficile l'élimination du polymère fixé sur les cheveux.
- 10 Il est aussi connu par la demande JP-A-08092046 une composition cosmétique capillaire contenant un copolymère comprenant de 6 à 35 % en poids d'acide (méth)acrylique ou d'acide itaconique, de 15 à 50 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle en C_{10} - C_{18} , de 15 à 50 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle en C_4 - C_8 , et de 0 à 25 % de monomère de type vinylique, notamment de type acrylamide.
- 15 Toutefois, ces polymères sont difficiles à mettre en œuvre dans des compositions comprenant un milieu alcoolique, compositions qui sont particulièrement avantageuses pour leur temps de séchage réduit.

- 20 L'un des objectifs de la présente invention est donc d'utiliser dans des compositions cosmétiques ou dermatologiques des polymères acryliques ayant des propriétés filmogènes et des propriétés d'adhésion et mécaniques satisfaisantes, pouvant facilement s'éliminer sous l'action d'une solution aqueuse de tensioactifs, et pouvant être facilement incorporés dans des compositions comprenant au moins un milieu alcoolique. En outre, l'invention a
- 25 pour but d'utiliser des polymères filmogènes qui apportent de bonnes propriétés cosmétiques avant et après élimination de la composition.

- 30 Un autre objectif de l'invention est d'utiliser dans et pour la préparation de compositions capillaires de coiffage des polymères ayant à la fois des caractéristiques de fixation importantes résistant bien à de faibles sollicitations mécaniques et une bonne rigidité, pour s'éliminer ensuite très facilement au shampooing, au brossage ou au peignage, tout en apportant de bonnes

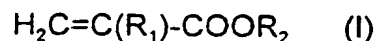
propriétés cosmétiques telles que de la douceur au toucher. En particulier, un des objectifs de l'invention est de proposer l'utilisation de polymères faciles à mettre en œuvre dans des compositions capillaires comprenant un milieu alcoolique pour permettre un séchage rapide de la composition, ladite composition présentant un bon pouvoir laquant en l'absence de poissage.

La Demanderesse a découvert de manière surprenante que ces objectifs pouvaient être atteints en utilisant dans et pour la préparation de compositions cosmétiques ou dermatologiques, des copolymères acryliques particuliers.

10

La présente invention a pour objet l'utilisation dans et pour la préparation de compositions cosmétiques ou dermatologiques, d'un copolymère susceptible d'être obtenu par copolymérisation d'un mélange de monomères comprenant :

- (a) de 5 à 25 % en poids, d'au moins un monomère (A) à insaturation éthylénique comportant au moins une fonction acide carboxylique ;
(b) de 3 à 30 % en poids d'au moins un monomère (B) de formule (I) :



dans laquelle

- R₁ désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,
- 20 - R₂ désigne un radical alkyle, linéaire ou ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé ou aromatique, ayant de 8 à 40 atomes de carbone,
- (c) d'au moins un monomère (C) choisi dans le groupe constitué par le méthacrylate de tertio-butyle, l'acrylate de tertio-butyle et leurs mélanges, en une proportion au moins supérieure à 50 % en poids, telle que la transition vitreuse (T_g) du polymère soit supérieure ou égale à 15 °C,
- 25 les pourcentages en poids étant calculés par rapport à la quantité totale de monomères utilisés.

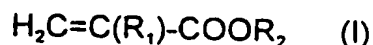
La présente invention concerne également des compositions cosmétiques ou dermatologiques contenant dans un milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable, au moins un copolymère obtenu par copolymérisation :

30

4

(a) de 5 à 25 % en poids, d'au moins un monomère (A) à insaturation éthylénique comportant au moins une fonction acide carboxylique ;

(b) de 3 à 30 % en poids d'au moins un monomère (B) de formule (I) :



5 dans laquelle

- R_1 désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

- R_2 désigne un radical alkyle, linéaire ou ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé ou aromatique, ayant de 8 à 40 atomes de carbone,

10 (c) d'au moins un monomère (C) choisi dans le groupe constitué par le méthacrylate de tertio-butyle, l'acrylate de tertio-butyle et leurs mélanges, en une proportion au moins supérieure à 50 % en poids, telle que la transition vitreuse (T_g) du polymère soit supérieure ou égale à 15 °C,

les pourcentages en poids étant calculés par rapport à la quantité totale de monomères utilisés.

15

On a constaté que le copolymère utilisé selon l'invention pour les compositions capillaires permet d'obtenir de très bonnes propriétés cosmétiques, notamment un bon toucher et une bonne élimination, tant au brossage qu'au shampooing.

20 En particulier, après l'application de la composition, les cheveux présentent un toucher agréable sans apporter d'effet "cartonné", c'est-à-dire sans conférer une rigidité trop importante aux cheveux. Ainsi, la composition présente un bon pouvoir laquant et après application sur les cheveux, le film formé ne poisse pratiquement pas. En outre, le copolymère selon l'invention est bien compatible avec les milieux alcooliques et peuvent donc être facilement mis en œuvre

25 dans une composition ayant un temps de séchage réduit.

D'autres objets apparaîtront à la lumière de la description et des exemples qui suivent.

De préférence :

30 - la teneur en monomère (A) va de 6 à 20 % en poids, et mieux de 6 à 15 % en poids,

5

- la teneur en monomère (B) va de 5 à 25 % en poids, et mieux de 13 à 22 % en poids,
- la teneur en monomère (C) va de 55 à 80 % en poids, et mieux de 60 à 70 % en poids.

5

Les monomères (A) utilisés pour préparer les polymères selon l'invention sont choisis par exemple dans le groupe constitué par : les monoacides carboxyliques à insaturation éthylénique tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et l'acide crotonique ; les diacides carboxyliques à insaturation éthylénique tels que l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique et leurs dérivés mono-esters ou mono-amides d'un groupe alkyle en C_1-C_4 ; l'acide allyloxyacétique. On utilise plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et leur mélange.

- 15 Dans les monomères (B), R_2 est de préférence un radical alkyle saturé, linéaire ou ramifié, ayant de 8 à 40 atomes de carbone, et préférentiellement de 8 à 30 atomes de carbone. Il peut être en particulier un radical correspondant aux alcools de Guerbet répondant à la formule $-CH_2-CH(R_3)(R_4)$ dans laquelle R_3 et R_4 , identiques ou différents, désignent un radical alkyle saturé, linéaire ou ramifié, le nombre total d'atomes de carbone de R_3 et de R_4 allant de 6 à 38, et de préférence de 6 à 28.

Avantageusement, R_2 est choisi dans le groupe formé par les radicaux lauryle, stéaryle, éthyl-2 hexyle.

- 25 De préférence, les copolymères employés selon l'invention consistent en un mélange des monomères (A), (B) et (C) tels que définis précédemment.

Les copolymères selon l'invention présentent de préférence un poids moléculaire moyen, mesuré en sommet de pic par chromatographie d'exclusion stérique allant de 5000 à 2 000 000, et en particulier de 20 000 à 1 000 000.

30

6

Avantageusement, le polymère selon l'invention a une température de transition vitreuse allant de 40 °C à 90 °C.

Le copolymère selon l'invention peut être obtenu par polymérisation radicalaire
5 des monomères tels que définis ci-dessus.

La polymérisation radicalaire peut être faite en solution dans un solvant commun à tous les monomères employés et au polymère obtenu, ou dans un mélange de solvants communs. Comme solvant, on peut citer l'acétate d'éthyle ou l'éthanol. La réaction est généralement effectuée à une température allant
10 de 30 °C à la température d'ébullition du solvant employé. La polymérisation peut être également effectuée en milieu hétérogène, en particulier en suspension, par précipitation ou en émulsion.

La polymérisation radicalaire peut être amorcée par un amorceur organique classique, par exemple l'azobis-N-butyronitrile, le bis (2-éthylhexyl)-peroxydi carbonate, le tertiobutyl peroxy-2-éthylhexanoate).
15

Lorsque la polymérisation est réalisée en émulsion, on peut également utiliser un amorceur thermique hydrosoluble tel que le persulfate de potassium, l'eau oxygénée ou un système rédox hydrosoluble, par exemple de type persulfate/
20 métabisulfite. Par ailleurs, la stabilisation de l'émulsion est réalisée de manière connue par un tensioactif ou un mélange de tensioactifs, les plus couramment utilisés étant le laurylsulfate de sodium ou les alkyléthoxysulfates.

La durée de la réaction de polymérisation peut aller en général de 4 heures à
25 18 heures.

Avantageusement, le copolymère selon l'invention peut être neutralisé en partie ou en totalité selon la solubilité souhaitée du polymère dans la composition. Le taux de neutralisation peut aller en particulier de 30 % à 100 %. La
30 neutralisation peut être effectuée à l'aide d'une base organique ou minérale.

Comme base minérale, on peut citer la soude ou la potasse. Comme base organique, on peut citer un aminoalcool pris dans le groupe constitué par

l'amino-2 méthyl-2 propanol-1 (AMP), la triéthanolamine, la triisopropanolamine (TIPA), la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la tri [(hydroxy-2) propyl-1] amine, l'amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 (AMPD) et l'amino-2 hydroxyméthyl-2 propanediol-1,3.

5

Les compositions selon l'invention peuvent contenir éventuellement en plus un agent plastifiant pour améliorer les propriétés mécaniques, les propriétés cosmétiques et l'adhésion sur les matières kératiniques du polymère acrylique filmogène déposé après application et séchage. La présence d'un agent

10 plastifiant n'est pas obligatoire pour ajuster le pouvoir laquant dans les formulations laques de l'invention contrairement aux formulations laques classiques.

Parmi les agents plastifiants pouvant être utilisés selon l'invention, on peut

15 citer :

- les CARBITOLS de la Société UNION CARBIDE à savoir le CARBITOL ou diéthylène glycol éthyléther, le méthyl CARBITOL ou diéthylène glycol méthyléther, le butyl CARBITOL ou diéthylène glycol butyléther ou encore l'hexyl CARBITOL ou diéthylène glycol hexyléther,

20

- les CELLOSOLVES de la Société UNION CARBIDE à savoir le CELLOSOLVE ou éthylène glycol éthyléther, le butyl CELLOSOLVE ou éthylène glycol butyléther, l'hexyl CELLOSOLVE ou éthylène glycol hexyléther,

25

- les dérivés de propylène glycol et en particulier le propylène glycol phényléther, le propylène glycol diacétate, le dipropylène glycol butyléther, le tripropylène glycol butyléther, ainsi que les DOWANOLS de la Société DOW CHEMICAL à savoir le DOWANOL PM ou propylène glycolméthyléther, le

30 DOWANOL DPM ou dipropylène glycol méthyléther et le DOWANOL TPM ou tripropylène glycol méthyléther.

On peut encore citer :

- le diéthylène glycol méthyléther ou DOWANOL DM de la Société DOW CHEMICAL,
- 5 - l'huile de ricin oxyéthylénée à 40 moles d'oxyde d'éthylène telle que celle vendue par la Société RHÔNE POULENC sous la dénomination de "MULGOFEN LE-719",
- l'alcool benzylique,
- le citrate de triéthyle vendu par la Société PFIZER sous la dénomination de
- 10 - le 1,3-butylène glycol,
- les phtalates et adipates de diéthyle, de dibutyle et de diisopropyle,
- les tartrates de diéthyle et de dibutyle,
- les phosphates de diéthyle, de dibutyle et de diéthyl-2 hexyle, et
- les esters de glycérol tels que le diacétate de glycérol (diacétine) et le
- 15 triacétate de glycérol (triacétine).

Les agents plastifiants sont choisis plus particulièrement parmi ceux qui sont hydrophiles ou solubles dans l'eau.

- 20 L'agent plastifiant est présent en une proportion allant, préférentiellement, de 0 à 20% en poids par rapport au poids de polymère filmogène. Cette proportion varie selon l'application envisagée.

- 25 Les compositions cosmétiques et dermatologiques selon l'invention contiennent donc dans un support cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable les polymères tels que décrits ci-dessus, pour des applications aussi variées que celles rencontrées par exemple dans le domaine du capillaire, du maquillage ou bien encore des soins de la peau, ou de tout autre domaine cosmétique dans lequel l'utilisation d'une substance filmogène est désirable ou recherchée.

- 30 Les copolymères selon l'invention peuvent être utilisés seuls comme agent filmogène ou bien comme additif à des agents filmogènes conventionnels dans et pour la préparation de compositions cosmétiques ou dermatologiques.

Parmi les applications préférentiellement visées par la présente invention, on peut plus particulièrement mentionner :

5 - le domaine des produits capillaires (lavage, soin ou beauté des cheveux), où les compositions selon l'invention, peuvent se présenter sous forme d'aérosols, de mousse, de shampooings, d'après-shampooings, de lotions ou de gels coiffants ou traitants, laques ou lotions de mise en forme ou de mise en plis ou encore de fixation.

10

- le domaine des produits de maquillage, en particulier pour le maquillage des ongles, des cils ou des lèvres, où les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous forme de vernis à ongle ; de mascaras ou de eye-liners ; de rouges à lèvres.

15

- dans le domaine des produits de soin de la peau (crèmes, laits, lotions, masques, sérums, produits solaires).

20 Le copolymère est présent dans les compositions cosmétiques ou dermatologiques de l'invention à une concentration allant généralement de 0,1 à 50%, et plus préférentiellement de 1 à 30% en poids par rapport au poids total de la composition. Elle varie selon l'application cosmétique ou dermatologique envisagée.

25 Dans le cas des compositions capillaires, la concentration en polymère peut aller de 0,5 à 25 %, et en particulier de 1 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

30 Dans le cas des vernis à ongles, cette proportion va en général de 2 à 35 % en poids, et lorsque le copolymère de l'invention est utilisé seul comme agent filmogène, la concentration est égale ou supérieure à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Dans le cas de mascaras ou des eye-liners, la concentration en polymère va en général de 1 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.

- 5 Dans le cas des compositions pour le soin de la peau, la concentration en polymère va de 0,5 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

10 Le support cosmétiquement acceptable des compositions selon l'invention est de préférence constitué d'eau, d'un ou plusieurs solvants organiques cosmétiquement acceptables ou bien d'un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques cosmétiquement acceptables.

15 Parmi ces solvants organiques, on utilise plus particulièrement les alcools inférieurs en C_1 - C_4 tels que l'éthanol.

Les copolymères selon l'invention sont dissous ou en dispersion dans le support des compositions de l'invention.

- 20 Les compositions peuvent en outre, et bien entendu, contenir divers adjuvants destinés à la rendre acceptable dans une application cosmétique particulière.

25 Les compositions selon l'invention peuvent contenir des additifs cosmétiques conventionnels choisis parmi les corps gras tels que les huiles minérales, végétales animales ou de synthèse, les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse, des solvants organiques, des agents épaississants, des adoucissants, des agents anti-mousse, des agents hydratants, des humectants, des agents traitants (agents anti-chute, anti-pelliculaire,...), des antiperspirants, des agents alcanisants, des filtres solaires UV-A ou UV-B ou à
30 bande large, des colorants, des pigments, des parfums, des plastifiants, des conservateurs, des polymères organiques anioniques, non-ioniques ou

amphotères compatibles avec les copolymères de l'invention et des agents propulseurs lorsque les compositions se présentent sous forme aérosol.

- Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement aux compositions selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.
- 10 L'invention a également pour objet un procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques telles que la peau, les cheveux, le cuir chevelu, les cils, les sourcils, les ongles, les lèvres, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur ces dernières une composition telle que définie ci-dessus.
- 15 Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES DE 1 A 5 DE PREPARATION

- 20 **Exemple 1** : Préparation d'un copolymère obtenu à partir d'un mélange constitué de :

- 15 % en poids d'acide acrylique
- 65 % en poids d'acrylate de tertiobutyle
- 20 % en poids d'acrylate de lauryle

25

- On a introduit successivement, dans un réacteur sous courant d'azote, 15 g d'acide acrylique, 65 g d'acrylate de tertiobutyle et 20 g d'acrylate de lauryle. On a ajouté ensuite 200 g d'acétate d'éthyle et 2 ml d'amorceur tertiobutyl peroxy-2-éthylhexanoate vendu sous la dénomination "Trigonox 21 S" par la
- 30 société AKZO. On a agité à température ambiante pour obtenir un milieu homogène. Puis on a chauffé au reflux de l'acétate d'éthyle pour réaliser la

12

polymérisation pendant 12 heures. On a ensuite dilué le milieu réactionnel en ajoutant 100 g d'acétate d'éthyle puis on a refroidit à la température ambiante.

On a purifié la solution de réaction par précipitation dans 8 litres d'éther de pétrole. Le polymère précipité obtenu a été séché en étuve. On a obtenu 91 g de polymère ayant les caractéristiques suivantes :

indice d'acide : 137,5

Tg = 44 °C

La caractérisation du poids moléculaire a été effectuée par chromatographie d'exclusion stérique sur colonne de microstyrigel avec élution par le tétrahydrofurane. Les résultats sont exprimés par rapport à un étalon de polystyrène.

Le polymère obtenu donne un pic principal correspondant à un poids moléculaire de 322000 et un épaulement vers les poids moléculaires élevés correspondant à un poids moléculaire de 1308000.

Exemple 2 : Préparation d'un copolymère obtenu à partir d'un mélange constitué de :

- 15 % en poids d'acide acrylique
- 70 % en poids d'acrylate de tertiobutyle
- 15 % en poids de méthacrylate de stéaryle

On a préparé le polymère selon les mêmes conditions opératoires de l'exemple 1.

On a obtenu 90 g de polymère ayant les caractéristiques suivantes :

indice d'acide : 130

Tg = 53 °C

Poids moléculaire : - pic principal : PM = 182000

- épaulement : 1030000

Exemple 3 : Préparation d'un copolymère obtenu à partir d'un mélange constitué de :

13

- 15 % en poids d'acide acrylique
- 70 % en poids d'acrylate de tertiobutyle
- 15 % en poids d'acrylate de stéaryle.

- 5 On a préparé le polymère selon les mêmes conditions opératoires de l'exemple 1.

On a obtenu 90 g de polymère ayant les caractéristiques suivantes :

indice d'acide : 129

T_g = 52 °C

- 10 Poids moléculaire : - pic principal : PM = 160000 ; pas d'épaulement

Exemple 4 : Préparation d'un copolymère obtenu à partir d'un mélange constitué de :

- 15
- 15 % en poids d'acide acrylique
 - 65 % en poids d'acrylate de tertiobutyle
 - 20 % en poids d'acrylate de lauryle

On a préparé le polymère selon les mêmes conditions opératoires de l'exemple 1, en remplaçant l'acétate d'éthyle par l'éthanol.

- 20 On a obtenu 80 g de polymère ayant les caractéristiques suivantes :

indice d'acide : 139,5

T_g = 44 °C

Poids moléculaire : - pic principal : PM = 96000 ; pas d'épaulement

- 25 **Exemple 5** : Préparation d'un copolymère obtenu à partir d'un mélange constitué de :

- 20 % en poids d'acide acrylique
- 60 % en poids d'acrylate de tertiobutyle
- 20 % en poids d'acrylate d'éthyl-2-hexyle

- 30 On a préparé le polymère selon les mêmes conditions opératoires de l'exemple 4, en utilisant seulement 1 ml d'amorceur.

14

On a obtenu 80 g de polymère ayant les caractéristiques suivantes :

indice d'acide : 161

Poids moléculaire : - pic principal : PM = 113000 ; pas d'épaulement

5

EXEMPLES 6 à 12 DE COMPOSITION

Exemple 6 : Laque de coiffage en aérosol

Composition A

- | | | |
|----|---|-----------|
| 10 | - Copolymère de l'exemple 1 | 2 g |
| | - Amino-2 méthyl-2 propanol-1 pour neutralisation à 100 % | qs |
| | - Ethanol | qsp 100 g |

On a préparé une laque aérosol pour cheveux en conditionnant, dans un

15 récipient aérosol approprié :

- | | |
|-----------------|------|
| - Composition A | 65 g |
| - Diméthyléther | 35 g |

On a procédé à la fixation de la valve et à la fermeture hermétique du récipient.

20 La laque appliquée sur la chevelure possède un bon pouvoir laquant, une bonne tenue. Le film de polymère s'élimine facilement au brossage. Les cheveux présentent un bon toucher, même après le brossage.

Exemple 7 : Laque de coiffage en aérosol

25

Composition B

- | | |
|---|-----------|
| - Copolymère de l'exemple 2 | 2 g |
| - Amino-2 méthyl-2 propanol-1 pour neutralisation à 100 % | qs |
| - Ethanol | qsp 100 g |

30 On a préparé une laque aérosol pour cheveux en conditionnant, dans un récipient aérosol approprié :

15

- Composition B 65 g
- Diméthyléther 35 g

On a procédé à la fixation de la valve et à la fermeture hermétique du récipient.

- 5 La laque appliquée sur la chevelure possède un bon pouvoir laquant, une bonne tenue. Le film de polymère s'élimine facilement au brossage. Les cheveux présentent un bon toucher, même après le brossage.

Exemple 8 : Laque de coiffage en aérosol

10

Composition C

- Copolymère de l'exemple 3 2 g
- Amino-2 méthyl-2 propanol-1 pour neutralisation à 100 % qs
- Ethanol qsp 100 g

15

On a préparé une laque aérosol pour cheveux en conditionnant, dans un récipient aérosol approprié :

- Composition C 65 g
- Diméthyléther 35 g

20

On a procédé à la fixation de la valve et à la fermeture hermétique du récipient. La laque appliquée sur la chevelure possède un bon pouvoir laquant, une bonne tenue. Le film de polymère s'élimine facilement au brossage. Les cheveux présentent un bon toucher, même après le brossage.

25

Exemple 9 : Laque de coiffage en aérosol

Composition D

- Copolymère de l'exemple 5 8,6 g
- 30 - Amino-2 méthyl-2 propanol-1 pour neutralisation à 50 % qs
- Ethanol qsp 100 g

On a préparé une laque aérosol pour cheveux en conditionnant, dans un récipient aérosol approprié :

	- Composition D	37 g
5	- Diméthyléther	43 g
	- Pentane	20 g

On a procédé à la fixation de la valve et à la fermeture hermétique du récipient. La laque appliquée sur la chevelure possède un bon pouvoir laquant, une
10 bonne tenue, sans défauts cosmétiques tels que poudrage ou poissage. Le film de polymère s'élimine facilement au brossage. Les cheveux présentent un bon toucher, même après le brossage.

Exemple 10 : Laque de coiffage en aérosol

15

Composition E

	- Copolymère de l'exemple 4	8,6 g
	- Amino-2 méthyl-2 propanol-1 pour neutralisation à 50 %	qs
20	- Ethanol	qsp 100 g

On prépare une laque aérosol pour cheveux en conditionnant, dans un récipient aérosol approprié :

	- Composition E	37 g
25	- Diméthyléther	43 g
	- Pentane	20 g

On procède à la fixation de la valve et à la fermeture hermétique du récipient. La laque appliquée sur la chevelure possède un bon pouvoir laquant, une
30 bonne tenue, sans défauts cosmétiques tels que poudrage ou poissage. Le film de polymère s'élimine facilement au brossage. Les cheveux présentent un bon toucher, même après le brossage.

Exemple 11 : Mascara

1) Préparation d'une dispersion aqueuse du polymère de l'exemple 4 :

5

On ajoute 30 g du polymère de l'exemple 4 dans une solution de 90 g de méthyl éthyl cétone et de 1,76 g d'amino-2 méthyl-2 propanol-1 (quantité correspondant à 30 % de neutralisation d'après l'indice d'acide).

Après agitation à température ambiante pendant 30 minutes, la dissolution du polymère est totale.

10

A la phase organique ainsi obtenue, on ajoute sous agitation à l'aide d'un disperseur du type Ultra-Turrax à 2000 tr/min, une phase aqueuse pour réaliser l'émulsion, celle-ci étant constituée de 120 g d'eau permutée.

Après la fin de l'addition de la phase aqueuse, à température ambiante, on poursuit l'agitation pendant 10 à 15 min, ce qui permet de conduire à l'obtention d'une émulsion translucide et stable.

15

On procède alors à la concentration à l'aide d'un évaporateur rotatif sous vide partiel à une température inférieure à 50 °C. Après l'élimination de la méthyl éthyl cétone, on obtient une dispersion stable dont la concentration en polymère est de 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

20

La taille des particules est mesurée en diffusion quasi-élastique de la lumière au Coulter modèle M4 et donne les résultats suivants :

Taille des particules : 45 nm.

Polydispersité en taille : 0,26

18

2) Préparation du mascara :

Partie A

	- Stéarate de triéthanolamine	12 g
5	- Cire d'abeilles	6 g
	- Cire de Carnauba	1 g
	- Paraffine	3,5 g

Partie B

10	- Oxydes de fer	6 g
----	-----------------	-----

Partie C

	- Hydroxyéthylcellulose ("Cellosize QP" de Amerchol)	1 g
15	- Gomme arabique	2 g
	- Hydrolysate de kératine	1,8 g

Partie D

	- Dispersion aqueuse du polymère de l'exemple 4	5 g
20	- Conservateurs	qs
	- Eau	qsp 100 g

Ce mascara est obtenu en portant les ingrédients de la partie A à 85 °C, à laquelle on ajoute la partie B et l'on agite à l'aide d'une turbine.

- 25 On fait ensuite bouillir l'eau de la préparation, ajoute les conservateurs, puis à 85 °C, les ingrédients de la partie C.

On ajoute alors la phase aqueuse obtenue à la partie A sous agitation à l'aide d'une turbine puis on ajoute la dispersion aqueuse de polymère de la partie D et agite à l'aide d'une pâle.

Exemple 12 : Soin des ongles

On prépare une base de soin des ongles ayant la composition suivante :

5	- Dispersion aqueuse du polymère de l'exemple 4	
	(préparée selon l'exemple 11. 1)	82,3 g
	- Eau	15 g
	- Glycérine	2 g
	- Formaldéhyde	0,5 g
10	- Hydroxypropylcellulose	0,2 g

On mélange de la dispersion aqueuse, de la glycérine et du formaldéhyde, suivie d'une faible agitation puis on met en dispersion de l'hydroxypropylcellulose dans la solution obtenue.

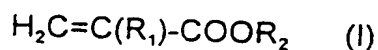
Cette composition est facilement applicable sur l'ongle et permet d'obtenir un film brillant qui s'élimine facilement à l'eau. L'application quotidienne de cette composition sur l'ongle permet, après plusieurs semaines d'application, d'obtenir un durcissement des ongles.

REVENDEICATIONS

1. Utilisation dans et pour la préparation de compositions cosmétiques ou dermatologiques, d'un copolymère susceptible d'être obtenu par
5 copolymérisation d'un mélange de monomères comprenant :

(a) de 5 à 25 % en poids, d'au moins un monomère (A) à insaturation éthylénique comportant au moins une fonction acide carboxylique ;

(b) de 3 à 30 % en poids d'au moins un monomère (B) de formule (I) :



10 dans laquelle

- R_1 désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

- R_2 désigne un radical alkyle, linéaire ou ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé ou aromatique, ayant de 8 à 40 atomes de carbone,

(c) d'au moins un monomère (C) choisi dans le groupe constitué par le
15 méthacrylate de tertio-butyle, l'acrylate de tertio-butyle et leurs mélanges, en une proportion supérieure à 50 % en poids, telle que la transition vitreuse (T_g) du polymère soit supérieure ou égale à 15 °C,

les pourcentages en poids étant calculés par rapport à la quantité totale de monomères utilisés.

20

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le ou les monomères (A) sont choisis dans le groupe constitué par les monoacides carboxyliques à insaturation éthylénique ; les diacides carboxyliques à insaturation éthylénique et leurs dérivés mono-esters ou mono-amides d'un
25 groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$; l'acide allyloxyacétique.

3. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que le ou les monomères (B) sont choisis dans le groupe constitué par l'acide acrylique, l'acide méthacrylique ou leur mélange.

30

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que R_2 est un radical alkyle saturé, linéaire ou ramifié, ayant de 8 à 40 atomes de carbone.
- 5 5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le copolymère comprend de 6 à 20 % en poids de monomère (A), de 5 à 25 % en poids de monomère (B) et de 55 à 80 % en poids de monomère (C).
- 10 6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le copolymère comprend de 6 à 15 % en poids de monomère (A), de 13 à 22 % en poids de monomère (B) et de 60 à 70 % en poids de monomère (C).
- 15 7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère consiste en un mélange des monomères des monomères (A), (B) et (C).
8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que le copolymère a une température de transition vitreuse allant de 40 °C à 90 °C.
- 20 9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les copolymères ont un poids moléculaire moyen, mesuré en sommet de pic par chromatographie d'exclusion stérique allant de 5000 à 2 000 000.
- 25 10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le copolymère est neutralisé à un taux allant de 30 à 100 % à l'aide d'une base.
- 30

11. Composition cosmétique ou dermatologique, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un support cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable au moins un copolymère tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

5

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que la concentration en copolymère dans les compositions cosmétiques ou dermatologiques est généralement comprise entre 0,1 et 50%, et de préférence entre 1 et 30% par rapport au poids total de la composition.

10

13. Composition selon la revendication 11 ou 12, caractérisée par le fait que le support cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable est de préférence constitué d'eau, d'un ou plusieurs solvants organiques cosmétiquement acceptables ou bien d'un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques cosmétiquement ou dermatologiquement acceptables.

15

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que le ou les solvants organiques cosmétiquement ou dermatologiquement acceptables sont choisis parmi les alcools inférieurs en C_1 - C_4 .

20

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, caractérisée par le fait que le copolymère greffé est dissous ou en dispersion dans le support de la composition.

25

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 15, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus un agent plastifiant.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 16, caractérisée par le fait qu'elle contient des additifs cosmétiques conventionnels choisis parmi les corps gras tels que les huiles minérales, végétales animales ou de synthèse, les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse, des solvants organiques, des agents épaississants, des

30

23

adoucissants, des agents anti-mousse, des agents hydratants, des humectants, des agents traitants, des antiperspirants, des agents alcalinisants, des agents acidifiants, des filtres solaires UV-A ou UV-B ou à bande large, des colorants, des pigments, des parfums, des plastifiants, des conservateurs, des polymères organiques anioniques, non-ioniques ou amphotères et les agents propulseurs

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 17, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition capillaire.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 17, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition de maquillage.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 17 caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition pour le soin de la peau.

21. Utilisation d'un copolymère tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 comme agent filmogène, ou comme additif d'agent filmogène, dans une et pour la préparation d'une composition cosmétique ou dermatologique.

22. Procédé de traitement des matières kératiniques, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur ces dernières une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 11 à 20.

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/FR 97/01165

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/06 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 552 755 A (N.A. RANDEN) 12 November 1985 Table III : composition nr. 18 see claims 1-6; examples 1-18; table 1 ---	1-22
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 96, no. 008, 30 August 1996 & JP 08 092046 A (SHISEIDO), 9 April 1996, cited in the application see abstract -----	1-4,7-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 October 1997

Date of mailing of the international search report

11.11.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Willekens, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 97/01165

Patent document
cited in search report

Publication
date

Patent family
member(s)

Publication
date

US 4552755 A

12-11-85

NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Don. Internationale No
PCT/FR 97/01165

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61K7/06 A61K7/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 552 755 A (N.A. RANDEN) 12 novembre 1985 Table III : composition nr. 18 voir revendications 1-6; exemples 1-18; tableau I	1-22
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 96, no. 008, 30 août 1996 & JP 08 092046 A (SHISEIDO), 9 avril 1996, cité dans la demande voir abrégé	1-4, 7-9

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

31 octobre 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11.11.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Willekens, G

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR 97/01165

Document brevet cité
au rapport de recherche

Date de
publication

Membre(s) de la
famille de brevet(s)

Date de
publication

US 4552755 A

12-11-85

AUCUN

THIS PAGE BLANK (USPTO)